

## Foszfátok oldódása humát oldatokban

TÖRÖK LÁSZLÓ

*Könnnyűipari Minisztérium Helyiipari Kutató  
Intézete, Budapest*

A felszabadulás utáni években, Kreybig irányításával végzett nyersfoszfátos istállótrágya erjesztési kísérletek eredményei alapján — elsősorban Kreybig által képviselt — az a vélemény alakult ki, hogy mind a lágy, mind pedig az apatitszerű nyers ásványi foszfátok kötött foszforkészlete, bizonyos adottságok és feltételek mellett, istállótrágyával erjesztve, biológiai folyamatok eredményeképpen, a növények részére hasznosíthatóvá válik. Ezen elgondolás szerint a nyersfoszfátos trágyaerjesztés célja elsősorban az, hogy a nyersfoszfátok foszfortartalma előnyösebb, szerves kötésbe jusson. Tehát a nagymennyiségű oldható foszfor jelenléte nem feltétlenül elérendő cél [19, 20, 21, 22].

A nyersfoszfátos trágyaerjesztés gyakorlati alkalmazása iránt hazánkban kívül is nagy érdeklődés nyilvánult meg, és sok sikeres kísérletről számoltak be [8, 9, 10, 18, 24, 31]. A nyersfoszfátos trágyaerjesztés híveinek elgondolásait nagymértékben alátámasztották azok a megfigyelések [11, 12, 15, 16, 29], amelyek az irodalomban „humáthatás” néven ismeretesek. Kreybig is megemlíti ezt Prjanyisnyikovra hivatkozva, miszerint az istállótrágya szervesanyagai, különösen a humátok, nagyban hozzájárulnak a talajban levő foszfátok mozgósításához. A humáthatásnak eddig elfogadható és kiértékelhető magyarázatot nem adtak.

Az eredményes kísérletek mellett azonban vannak sikertelen próbálkozások is [6, 27]. A nyersfoszfátos trágyaerjesztés gyakorlati alkalmazása vitathatóvá vált. A bizonyítás nehézségekbe ütközik, mivel nem rendelkezünk olyan analitikai eljárással, amellyel a trágyában levő szerves és szervetlen kötésű foszforfrakciókat megnyugtató módon tudnánk elválasztani.

Ezért tűztük ki kutatási feladatul a probléma elméleti alapjainak felderítését. Elgondolásunk az volt, hogy ha a nyersfoszfátok foszforkészlete, biológiai folyamatok eredményeképpen, szerves kötésbe jut, akkor lennie kell kémiai folyamatnak is, amelynek intenzitása és időbeni lefolyása a biológiai folyamatot meghatározza. A biológiai folyamatokat biztosító kémiai reakciók, a jelenlevő szervesanyagok vagy a mikroorganizmusok által termelt vegyületek közreműködésével jönnek létre.

A feladat tehát egyrészt a már lebomlott, humifikált szervesanyagok, másrészt az erjedési termékek foszfátoldó hatásának vizsgálata.

Jelen tanulmányunkban a humifikált szervesanyagok szerepének felderítését tűztük ki célul, mivel komposztoknál nagymennyiségű ilyen szervesanyag jelenlétével kell számolnunk. A kérdés végleges lezárásához azonban szükséges a humifikált szerves termékeken kívül az aerob és anaerob erjedési termékek hasonló irányú vizsgálata is.

### A humifikált szervesanyag, mint foszformozgató hatótényező

A kutatás feladata volt megállapítani, lehet-e a humáthatás egymagában véve is olyan nagyságrendű, hogy az a nyersfoszfátos trágyaerjesztés gyakorlati alkalmazását indokoltá tenné. A humáthatás tanulmányozásánál két kémiai mechanizmust kell figyelembe venni.

1. A huminsavak szerepe a protolitikus reakcióban,
2. a huminsavak szerepe a komplex és kelátképző folyamatokban.

E folyamatok mindegyike elősegítheti a nyersfoszfátok kötött foszforának kisebb-nagyobb mértékű felszabadulását. A szervesanyagok időnkénti megújulásával pedig esetleg teljessé válhat a nehezen oldódó foszfátok oldása.

A huminsavak molekulaszervezeti kutatásai megállapították, hogy a felületi részekben a funkciós csoportok közt  $\text{—COOH}$ ,  $\text{—OH}$ ,  $\text{=NH}$  és  $\text{NH}_2$  gyökök vannak. Ezek a csoportok azok, amelyek a protolitikus reakciókban résztvesznek.

A protonleadás mértéke attól függ, hogy a protonleadó csoportok közepében milyen gyökök vannak, amelyek a proton kötési erősségére hatással vannak.

Több bázisú savaknál a protonleadóképességet befolyásolja a protonleadó helyek molekulán belüli elrendeződése is. Mennél közelebb vannak egymáshoz a savjellegű gyökök, annál rosszabb a disszociációjuk, annál nehezebb a protonleadás. Ezzel kapcsolatban meg kell említeni, hogy Roy-nak [28] huminsav szőlőkkel végzett potenciometrikus titrálásai azt mutatták, hogy a huminsavak igen kevésbé disszociáltak, protonleadásuk gyenge.

Végül befolyásolják a protonleadóképességet az oldatban levő neutrális sók, illetve a jelenlevő kationok és anionok egyaránt.

A nyersfoszfátok foszforának mozgatasában a protolitikus reakciók szerepet játszhatnak, de kérdés, eredményezhetnek-e gyakorlatilag jelentős mennyiségű foszforfelszabadulást. Inkább várható az komplex vagy kelátképző folyamatoktól. A komplexképző ugyanis a nyersfoszfátokból kiemelt Ca-ot fogva tartja, a foszforsav szabadon marad, a foszfor esetleges visszaalakulását oldhatatlan foszfáttá, megakadályozza.

Az újabb időkben merült fel annak a gondolata, hogy a huminsavak mint kelátképző anyagok, polivalens kationokat köthetnek meg, de olyan vélemények is vannak, hogy a huminsavaknál tapasztalt polivalens kation megkötés nem a gyűrűs rendszerű komplexek számára fenntartott kelátkötés, hanem a polielektrolitoknál, a nagyszámú reakcióképes gyök miatt megnövekedett térerősség eredménye [13, 14, 23].

Mindenesetre megállapíthatjuk, hogy az utóbbi időben a huminsavakról — melyeknek molekulái sok funkciós csoportot tartalmaznak — az a vélemény alakult ki, hogy az „több-fogú” keláló hatóanyag egy fajtája, és képes bizonyos fémekkel belső molekuláris komplexeket alkotni.

Mi a továbbiakban a komplexképződést tágabb értelemben fogjuk használni, és alatta nemcsak a szigorúan vett gyűrűs kelátképződést értjük, hanem az olyan komplexek képződését is, amelyeknél a kötőerőket a polielektrolitláncok nagy térerőssége hozza létre. A foszfátok oldódása szempontjából az ilyen fémkomplex kötések ugyanúgy értékelhetők, mint a gyűrűs kelátkomplexek.

A polivalens kationok közül a Cu, Mn, Co, Ni, Al, Fe, Ba és Ca-huminsav komplexeit vizsgálták [2, 3, 4, 5, 17, 25, 26]. Kevés adatunk van a Ca-ról és ezek azt bizonyítják, hogy a huminsavak legkevésbé a Ca-ot képesek komplex kötésbe vinni.

#### A vizsgálatokhoz felhasznált anyagok

A vizsgált foszfátok kóla-, izrael-i, cyklon-foszfát és csontliszt.

A vizsgálatokhoz felhasznált foszfátok összetételét és oldhatósági viszonyait az 1. táblázatban találjuk.

A foszfátokból szitálással különböző szemcseméretű frakciókat állítottunk elő. A frakciók összetétele a csontlisztnél lényeges különbséget nem mutat. A többi foszfátnál a frakciók foszfortartalmában és oldhatóságában mutatkozó szabályszerű különbségek teljes mértékben indokolhatók. A kólafoszfátnál a nehezen porló, kemény apatitkristályok a durvább frakciókban maradnak vissza, a szennyeződés, a nem apatitból származó finom por, a kisebb szemcseméretű frakciókban szelektálódik. Ezért az apatitnál az összes  $P_2O_5$ -tartalom a szemcsemérettel fokozatosan csökken. A citromsav- és víz-oldhatóság — annak megfelelően, hogy a kisebb szemcsék könnyebben oldódnak — a szemcseméret csökkenésével növekszik.

Az izrael-i és cyklonfoszfátnál szitálással a finom szemecskéjű  $CaCO_3$  feldúsul a kisebb szemecskéjű frakciókban, ezért a citromsav több Ca-ot visz oldatba és a foszfátok oldódása

1. táblázat

#### A vizsgálatokhoz felhasznált foszfátok összetétele, oldhatósága vízben és citromsavban

(1) Foszfát	$P_2O_5$				$H_2O$ %	$CaCO_3$ %
	(2) Összes %	(3) 100 ml citrom- savban oldott mg	(4) Citromsav oldható %	(5) 100 ml vízben oldódik mg		
Kóla eredeti .....	38,76	38,5	19,3	0,027	0,019	—
„ < 0,2 mm ....	38,44	39,5	19,7	0,027	0,024	—
„ < 0,1 „ ....	37,81	42,5	21,2	0,028	0,028	—
„ < 0,056 „ ....	37,14	48,5	24,3	0,040	0,049	—
Izrael eredeti .....	27,49	92,4	46,2	0,008	1,19	23,8
„ < 0,2 mm ....	26,86	92,5	46,3	0,007	1,10	25,4
„ < 0,1 „ ....	24,99	74,1	37,0	0,009	1,02	31,4
„ < 0,056 „ ....	24,37	72,1	36,1	0,028	1,05	29,1
Cyklon eredeti .....	23,44	65,8	32,9	0,020	1,36	35,0
„ < 0,2 mm ....	23,13	65,4	32,7	0,020	1,35	35,7
„ < 0,1 „ ....	22,50	63,4	31,7	0,020	1,35	35,9
„ < 0,056 „ ....	22,50	61,9	31,0	0,027	1,34	37,9
Csontliszt eredeti ....	33,13	198,0	99,0	0,495	2,77	—
„ < 0,2 mm ....	33,43	198,0	99,0	0,510	2,73	—
„ < 0,1 „ ....	33,58	198,0	99,0	0,500	2,64	—
„ < 0,056 „ ....	34,05	198,0	99,0	0,480	2,52	—

Foszfor-oldószerarány: 200 mg  $P_2O_5$ /100 ml. Citromsavoldat-koncentráció: 2%. Oldási idő: 2 nap, 10 órai rázatással.

visszaszorul. Ez a jelenség a vizes oldatban nem következhet be, mivel ott az oldat minden frakciónál a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionokra nézve telített.

A csontlisztnél a vizsgált bemérés-oldószer arány mellett a citromsavoldhatóság gyakorlatilag teljes.

A vizsgálatokhoz felhasznált huminsavakat keceli lápföldből, keceli tőzezből, tükröpusztai mezősegi vályogból és kecskeméti mezősegi vályogból vontuk ki.

A széntartalmat Tyurin—Sarkadi káliumbikromátos titrimetriás eljárásával határoztuk meg, így azok kb. 2%-kal alacsonyabbak, mint az égetéssel nyert értékek.

Foszfortartalmuk változó, a lápföld és kecskeméti barna huminsavé nagy.

A mg. e.  $\text{NaOH}/100$  g jelenti azt a lúgmennyiséget mg egyenértékben, amely 100 g huminsav humáttá alakításához szükséges.

Az ekvivalencia pont pH értéke 7,5—8,0 között van, a huminsavak sói tehát mint gyenge savak sói lúgosan hidrolizálnak.

A tg a értékek, a tőzezből, valamint a tükröpusztai és kecskeméti mezősegi vályogból nyert barna huminsavaknál megfelelnek a huminsavak jellegének, úgyszintén a talajból nyert szürke huminsav is, a várt alacsony tg a értéket mutatja. A lápföld készített huminsavnak azonban — amelynél barna huminsavjellegét vártunk — a szürke huminsavhoz hasonló fényelnyelő tulajdonsága van. Széntartalma a szürke huminsavakétól eltérően alacsony, és a barna huminsavakéval azonos nagyságrendű. Kifagyasztás után a szemcsék nagy stabilitása ismét szürke huminsav jellegét mutat. Tudvalevő ugyanis, hogy a barna huminsavakat kifagyasztással nem lehet elektrolitmentessé tenni, mivel felmelegedve újra szétfolyó kocsonyát adnak. Ezt a tulajdonságot a lápföld nyert huminsav csak mérsékelten mutatta, ezért fagyasztással tisztítani lehetett.

## 2. táblázat

### A huminsavak elemzésének adatai

(1) Huminsav származása	(2) Hamu % száraz anyagban	(3) Hamu- és nedvességmentes anyagban			(4) Ekvi- valencia pont pH	tg a
		C %	$\text{P}_2\text{O}_5$ %	mg e $\text{NaOH}$ 100 g huminsav		
a) Tőzeg .....	2,04	54,4	0,112	410,2	8,1	1,73
b) Láptalaj .....	2,03	54,3	0,573	432,7	7,6	1,00
c) Barna mezősegi talaj (Tükröpuszta) .....	5,25	56,7	0,248	521,4	7,9	1,37
c) Barna mezősegi talaj (Kecskemét) .....	2,22	54,8	0,455	545,9	7,5	1,41
d) Szürke mezősegi talaj (Kecskemét) .....	3,45	59,6	0,151	534,5	8,0	0,95

### Vizsgálati módszerek

A humátok oldhatóságának tanulmányozásánál, a foszfátok különböző szemcsenagyságú frakcióinak vízdoldhatóságát vettük összehasonlítási alapul. A vízdoldhatóságot úgy állapítottuk meg, hogy a foszfátokból 200 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ -öt tartalmazó mennyiséget 200 ml-es Stohmann-lombikban, 100 ml desztillált vízzel (pH=5,0) 2 napon át ráztunk akként, hogy a kísérlet megindulásakor majd a következő napon 4 órát, a befejezés előtt pedig 2 órán át.

Az oldatot 15 percig centrifugáltuk, 7500-szoros nehézségi gyorsulással, foszfátmentes 619 G  $\frac{1}{4}$  szűrőpapíron szűrtük és a tiszta oldat 50 ml-éből határoztuk meg a foszforsavat aszkorbinsavas molibdénkéék módszerrel [32].

A 200  $\gamma$   $\text{P}_2\text{O}_5/100$  ml foszfor-oldószerarányt azért választottuk, mert ilyen feltételek mellett tudtunk a kólafoszfátból mérhető mennyiségű vízdoldható foszfort kapni.

A humáthatás vizsgálatánál hasonlóképpen jártunk el, azzal az eltéréssel, hogy a  $\text{P}_2\text{O}_5$ -oldószer arányt változtatlanul hagyva, 100  $\gamma$   $\text{P}_2\text{O}_5$ -öt tartalmazó foszfátot, 50 ml meghatározott pH-ra beállított humátoldattal ráztunk, melynek koncentrációja C-tartalomra nézve minden kísérletben azonos volt, 1 mg C/ml. A fölös sótartalom elke-

rülése céljából a humát-oldatok úgy készültek, hogy a huminsavakat az általunk kidolgozott potenciometrikus titrálással meghatározott lúgegyenértékeknek megfelelő lúgmenyiségben oldottuk [33].

A foszfátot tartalmazó oldatok és a foszfátmentes huminsav-vakolat pH-ját a kísérlet elején és végén mértük, E 166 típusú Metrohm titriszkóppal. A pH-mérést mindig az üledékmentes centrifugált oldatból végeztük.

Kísérleteink során megfigyeltük, hogy a humátok erős szuszpendáló hatást fejtenek ki a foszfátokra, ami megakadályozza a foszfátrészecskék ülepedését és a humátoldatok szűrését. BARBIER [1] katarforézis mérésekkel kimutatta, hogy az apatit részecskének erős elektropozitív töltésű van. Az elektropozitív apatitrészecske és az elektronegatív huminsavészecske közötti elektrosztatikus vonzás gátolja a foszfátrészecskék ülepedését. E körülmény miatt a humátoldatokból nehéz tiszta oldatot kapni. Foszfátrészecskéktől mentes huminsav oldatokat a következő eljárással nyertünk.

A kísérlet befejezése után az oldatokat 7500-szoros nehézségi gyorsulással  $\frac{1}{4}$  óráig centrifugáltuk, majd 12 napig ülepedni hagytuk, amely idő alatt még kétszer centrifugáltuk és szűrtük. Az így nyert oldatok teljesen tiszták maradtak, hosszabb állás után sem mutattak üledéknyomokat.

A foszfátrészecskéktől megszabadított huminsav-oldatokból 25 ml-t 100 ml-es normál lombikba pipettáztunk, 0,2 ml  $\text{cc H}_2\text{SO}_4$ -el a huminsavakat kicsaptuk, jelig töltöttük és centrifugáltuk. A kapott fulvosavas oldat alikvot részéből közvetlenül határoztuk meg a foszfátot. A standard oldatokba a vakolatokból készült fulvosavoldatból ugyanannyit pipettáztunk, mint amennyit a vizsgálati oldatokból a foszfor meghatározására kivettünk. Ezenkívül minden esetben megvizsgáltuk, hogy a vakolatként felhasznált fulvosavban van-e mérhető foszfor. A fulvosavak mindig foszformentesek voltak. Megállapítottuk azt is, hogy a kénsavval kicsapott huminsav a huminsav oldatba adagolt foszforból nem abszorbeál.

### A foszfátok oldódása komplexon III oldatban

Hogy a komplexképző anyagok hatására végbemenő foszforfelszabadulás mértékére támpontunk legyen, továbbá, hogy a reakciót kísérő pH-változásokról is tájékozódjunk, egy a Ca-mal szemben nagy kelát-aktivitást mutató anyaggal, mint modellanyaggal, a komplexon (III)-al végeztünk kísérletet, különböző  $\text{H}^+$  ion koncentrációjú oldatban. A kísérletekhez a kóla- és izrael-foszfát 0,056 mm-nél kisebb szemcseméretű frakcióját használtuk. Az eredményeket a 3. táblázatban találjuk.

Amint a kóla-foszfát oldódásából látható, a komplexon III. savanyú és lúgos közegben is képes a kalciumot kelátkötésbe vinni. A Ca-kelát stabilitása lúgos közegben nagyobb, ezért az oldódás határfoka is lúgos oldatban jobb, kereken 11%, míg a savanyú oldatban csak 7,7%.

Az izraeli-foszfátnál a magas karbonát tartalom akadályozza az oldódást. Savanyú oldatban egyáltalában nem, a lúgos oldatokban kevés foszfor oldódott, a pH növekedésével emelkedő mennyiségben. Mivel a jelenlevő  $\text{CaCO}_3$  az oldatot Ca-mal telíti, a kelátképző a szabadon levő  $\text{Ca}^{2+}$  ionokat veszi fel és nem a foszfátokhoz erősen kapcsolt Ca-ot. Hogy a savanyú komplexon oldatban egyáltalában nem találunk foszfátot, annak magyarázata az, hogy ennek az oldatnak Ca koncentrációja az alacsony pH miatt magasabb.

Vizsgáljuk meg a továbbiakban, hogy ilyen mértékű kelát-aktivitás, mint amellyel a komplexon III. rendelkezik, gyakorlatilag mennyi foszfátot képes feltárni.

Kreybig nyersfoszfátos erjesztési kísérleteiben 1 q trágyába 2 kg kóla-foszfátot kevert, melynek összes  $\text{P}_2\text{O}_5$  tartalma (a kóla-foszfát foszfortartalmát kereken 39%-nak véve) 780 g. E foszfor mennyiséget a fenti kísérlet optimális adataiból számítva, kereken 6 kg komplexon III. tehetné szabaddá. 1 q jóminő-

3. táblázat

Kóla- és izraeli-foszfát oldhatósága 0,01 M komplexon III. oldatban különböző pH-n

(1) Foszfát	(2) pH			(3) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
	a vizsgálat			100 ml vízben oldható	100 ml komplexon- ban oldható	
	elején	végén				
		vak oldat	vizsgálati oldat			
Kóla .....	5,1	5,1	4,8	0,040	15,50	7,7
” .....	7,5	7,4	6,9	0,040	22,85	11,4
” .....	8,5	8,4	7,1	0,040	22,20	11,1
Izraeli .....	5,1	5,1	7,7	0,028	0	—
” .....	7,5	7,4	8,1	0,028	0,40	0,2
” .....	8,5	8,4	8,1	0,028	0,60	0,3

ségű istállótrágyában kb. 10 kg humifikált szervesanyag van. Amennyiben ez a szervesanyag a Ca megkötésében olyan aktivitással rendelkezne, mint a modellanyagként vizsgált komplexon III, számítani lehetne arra, hogy kedvező feltételek mellett az istállótrágyába vitt 2% kólafoszfát foszfortartalmát szabaddá teszi.

#### A foszfátok oldódása különböző pH-jú Na-humát oldatokban

Mivel a huminsavak molekula súlya nem ismeretes, a vizsgált huminsavak koncentrációját úgy választottuk meg, hogy széntartalma (1 mg C/ml) hasonló nagyságrendű legyen, mint a 0,01 M komplexon III. oldaté. Az eredményeket a 4. táblázat, és az 1. ábra mutatja.

Megállapítható, hogy a nehezen oldható foszfátok foszforsavának felszabadulását elősegítő „humáthatás” savanyú és lúgos oldatban is van. Ez azonban csak a karbonátot nem tartalmazó foszfátoknál érvényesül. Karbonát-tartalmú foszfátoknál, savanyú oldatokban, általában nincsen mérhető mennyiségű foszfor, a lúgos oldatokban pedig a lúgosság növekedésével egyes esetekben foszfát-ionok jelentek meg.

A foszforsav felszabadulásának mértéke, a komplexon III-hoz hasonlítva, az összes vizsgált huminsavaknál kicsi. Amíg a komplexon a legkedvezőbb körülmények között 11% foszfort, addig a huminsavak közül a legjobb hatásfokú szürke huminsav is csak 1,6% foszfort tesz szabaddá a kólafoszfátból. Vagyis a huminsavak kalcium megkötő képessége, a komplexonhoz viszonyítva igen kicsi.

A különböző huminsavak a humáthatás szempontjából nem egyformán értékelhetők. Gyenge hatása van a tőzeg huminsavának, jobb a lúp huminsavé, és különösen jó a talaj szürke huminsavé. A csontlisztből a huminsavoldatokban is százalékosan lényegesen több foszfor oldódik, mint a nyersfoszfátokból, de jóval kevesebb, mint a komplexon oldatban. Oldékonysága a lúp és tőzeg huminsavban közel azonos nagyságrendű.

A vizsgálati adatok kiértékelésénél két körülményt kell kiemelni. Az egyik a pH változásának, a másik a foszfor mennyiségi változásának iránya.



Komplexon oldatokban a kelátkötés létrejöttének megfelelően, az oldatok pH-ja csökken. Lúgos területen a csökkenés nagy, savanyú oldatban mérsékelt. Ezzel szemben huminsavoldatokban, ha az oldat hidrogénion koncentrációja 7 alatt van, a foszfát és huminsav között létrejött reakció eredményeképpen a pH erősen megnövekszik, lúgos oldatokban pedig csökken, a kiindulási oldat pH-jától függően. Ha a kiindulási oldat pH-ja 7,5 volt, a pH csökkenés mérsékelt, a 8,5 pH-jú oldatokban nagyobb.

Tekintettel arra, hogy még a gyengén lúgos huminsavoldatok sem mutatnak stabil pH-t, a pH-változások megállapítására minden esetben figyelembe kellett venni a foszfátot nem tartalmazó huminsav oldatok (vakoldatok) pH változását is. Ebből kitűnt, hogy a lúgos oldatok pH változása, elsősorban maguknak a tiszta huminsavoldatoknak pH-változása.

A karbonátos foszfátokat tartalmazó huminsavoldatok pH-ja egyértelműen a  $\text{CaCO}_3$  jelenlétének függvénye, amely mind a savanyú, mind pedig a lúgos oldatokat kalciummal telíti, az oldatok pH-ját minden esetben megnöveli és kiegyenlíti pH = 7,4–7,5-re.

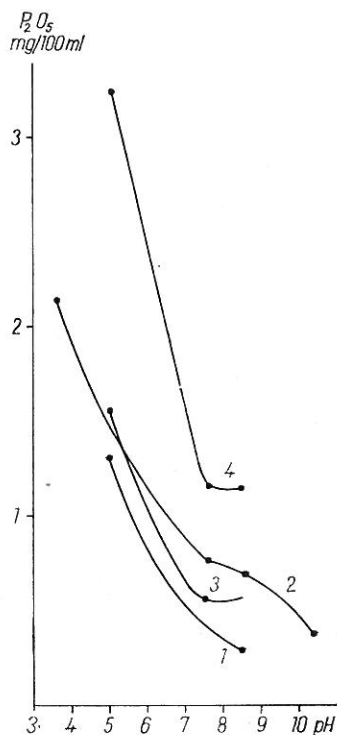
Komplexonoldatokban, a karbonátot nem tartalmazó foszfátoknál, a foszformennyiség változásának iránya olyan, hogy a foszfor oldódásának maximuma lúgos területen van. Huminsavoldatokban ezzel szemben, minden esetben savanyú oldatban volt a legtöbb foszfor, és a pH csökkenésével a foszfor mennyisége növekedett.

A továbbiakban először megkíséréljük a pH változásokat értelmezni. Ehhez figyelembe kell venni a reakcióban szereplő anyagok protonleadó, protonfelvevő és disszociáló készségét, továbbá a kelátkötés kémiai mechanizmusát és az ezzel járó protolitikus folyamatot.

A foszfátot tartalmazó komplexon és humátoldatokban foszforsav szabadul fel, amelynek kémiai sajátosságai jelentős mértékben befolyásolják a komplexon-nyersfoszfát és humát-nyersfoszfát rendszer pH viszonyait.

A foszforsavnak mint hárombázisú savnak három disszociációs állandója van. A három bázisnak megfelelően, foszfát oldatokban három foszfát ion lehetséges, amelyek közül kettőnek nagy hajlandósága van proton felvételre, ezért a foszfátionokat az oldatban nemcsak a Ca kationjai, hanem a hidrogén ionjai is megkötik.

A pH-változások megértéséhez figyelembe kell vennünk még azt, hogy a komplexon III. lúgos oldatában a Ca a komplexon mindkét N atomjához koordinálódik, két proton leválása közben. Ezért a Ca-kelát lúgos közegben stabilabb, mint savanyú közegben, ahol a Ca csak egy N atomhoz koordinálódik, és ezért kevesebb proton távozik a molekulából.



1. ábra

A kóla foszfát oldhatóságtőzeg (1), lép (2), barna (3) és szürke (4) huminsav Na humát oldatában a pH függvényében

Ezeknek a figyelembevételével, a kalciumfoszfátot tartalmazó lúgos komplexon-oldat nagyobb mértékű pH csökkenését az is indokolja, hogy lúgos oldatban a komplexon több protont ad le, mint savanyú közegben. A felszabaduló protonok a jelenlevő  $\text{OH}^-$  ionokkal vízzé egyesülnek, a reakciót az  $\text{OH}^-$  ionjainak eltűnése, illetve pH-csökkenés jellemzi.

4. táblázat

Foszfátok oldhatósága láphuminsav Na-humát oldatában, különböző pH-n

(1) Foszfát	(2) pH			(3) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
	a vizsgálat			100 ml vízben oldható	100 ml humátban oldható	
	elején	végén				
		vak oldat	vizsgálati oldat			
Csontliszt .....	5,0	5,1	6,7	0,480	8,08	4,0
„ .....	7,5	7,2	7,4	0,480	5,72	2,9
„ .....	8,5	8,0	7,6	0,480	5,28	2,6
Kóla .....	3,6	3,7	4,9	0,040	2,14	1,1
„ .....	5,1	5,1	5,9	0,040	1,46	0,7
„ .....	7,6	7,3	7,2	0,040	0,76	0,4
„ .....	8,6	7,7	7,4	0,040	0,70	0,4
„ .....	10,4	10,0	9,6	0 040	0,38	0,2
Izraeli .....	5,0	5,1	7,3	0,028	nyom.	—
„ .....	7,5	7,3	7,4	0,028	nyom.	—
„ .....	8,4	7,7	7,4	0,028	nyom.	—
Cyklon .....	5,0	5,1	7,4	0,027	nyom.	—
„ .....	7,5	7,3	7,4	0,027	nyom.	—
„ .....	8,4	7,7	7,4	0,027	nyom	—

Szemcseméret: 0,056 mm. Foszfor-oldósszer arány : 200 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /100 ml. Oldási idő: 2 nap.

pH csökkenés savanyú komplexon-oldatban is van, de kisebb mértékű, egyrészt mivel savanyú közegben a komplexon protonleadása kisebb, másrészt mennél savanyúbb az oldat, annál több  $\text{H}^+$ -ion szükséges azonos nagyságrendű pH-csökkenéshez.

A képződő foszforsav Na-foszfáttá alakulásához nincsen elegendő Na-ion az oldatban jelen, lúgosan hidrolizáló Na-foszfátok tehát nem keletkeznek.

Foszfátot tartalmazó humát-oldatokban, ha a közeg pH-ja 7,0 felett van, a pH-változás hasonló irányú, mint a komplexon-oldatban, de a pH-csökkenés jóval kisebb. Ezzel szemben savanyú humát-oldatokban minden esetben erősen növekszik a pH.

A jelenség magyarázata az, hogy bár a huminsavak protonleadása savanyú közegben erőteljesebb, mint lúgos oldatban, de abszolút mennyiségben mégis jóval kisebb, mint a komplexon-oldatban, és a felszabaduló protont a rosszul disszociáló foszfát-ionok kötik meg, továbbá a kisebb foszforsav-



mennyiséghez van elegendő Na-ion is jelen, hogy lúgosan hidrolizáló Na-foszfát keletkezzék.

Foszfátok oldódásánál a pH változásának huminsav-oldatokban tapasztalt irányát irodalmi adatok is alátámasztják.

SZERDOBOLSKIJ [30] mélyreható tanulmányban elemezte a nehezen oldódó kalciumfoszfátok oldódásának kémiai mechanizmusát. A trikálcium-foszfát oldódását vizsgálta többek között Na-tartarát és Na-citrát oldatban, az idő függvényében. A trikálciumfoszfát oldódásának növekedésével az oldatok pH-ja itt is növekszik.

Az oldódás mechanizmusa a két szerves só oldatában nem azonos. A tartarát anion, mint mészelesapó, a foszfát kalciumával oldhatatlan csapadékot alkot, a rendszerből kiválik, az egyenértékű foszforsav pedig, mint Na-foszfát, oldatba jut és erősen meglúgosítja az oldatot, mert a folyamatban protonleadás nincsen.

A citrátoldatban kalcium csapadék nem képződik, annak ellenére, hogy sokkal nagyobb a foszfát oldódása, mint tartarát-oldatban. A reakció mechanizmusa ebben az esetben a citrát anion és a kalcium közötti komplex kötés, amikor is a kalcium a citráttal oldatban marad. A foszfor Na sói e reakcióban is képződnek, de a reakciót protonleadás is kíséri, és a pH-növekedés mérsékeltebb mint a tartarát-oldatokban.

E reakciómechanizmusok is indokolják és alátámasztják a foszfátokat tartalmazó humát-oldatokban bekövetkező pH változásokat.

A kísérleti adatokból megállapítottuk, hogy a foszfátok legnagyobb mértékben savanyú huminsav-oldatban oldódnak, szemben a komplexonnal, amelynek lúgos oldatában van a nagyobb mennyiségű foszfor. Ebből arra következtethetnénk, hogy az oldódás protolitikus reakció eredménye. Ennek feltevése azért is indokolt, mivel a reakcióban felszabaduló kalciumot a huminsav kicsaphatja, ami a reakció egyirányú lefolyását segíti elő. Szerdobolszkij kísérletei is bizonyítják, hogy a nehezen oldódó foszfátok olyan szervetlen és szerves sók oldatában is oldódnak, amelyeknek anionjai a kalciumot kicsapják ( $\text{NH}_4\text{F}$ , Na-oxalát és tartarát).

Annak kivizsgálására, hogy a huminsavak visznek-e kalciumot komplexbe, további kísérleteket végeztünk, amelyek, úgy véljük, alátámaszthatják a komplex kötés feltételezését.

Láp Na-humát oldatába, amelynek pH-ja 6,7-re volt beállítva, semleges kémhatású  $\text{CaCl}_2$  és KCl oldatból növekvő mennyiségű kalciumot, illetve káliumot vittünk, és az oldatokat azonos térfogatra töltöttük fel. Összerázás és 24 órás állás után az oldatokat 7500-szoros nehézségi gyorsulással lecentrifugáltuk, szűrtük és a tiszta szüredék pH változását mértük. Az eredmények az 5. táblázatban vannak, amelyekből a következőket állapíthatjuk meg.

A vizsgált huminsavoldatokban a Ca-humát üledék láthatóan csak akkor jelent meg, ha az oldat Ca-tartalma az 5 mg-ot elérte 50 ml végtérfogatban. Ilyen Ca mennyiség a humát-oldatokban általában nem szabadul fel a foszfátokból. Figyelemre méltó tehát, hogy a huminsav-foszfátrendszerben lefolyó oldódási folyamat megáll, még mielőtt a huminsavak kicsapódása megkezdődne. A foszfátok oldódása tehát nem a Ca-humátok kicsapódásával kapcsolatos.

A másik figyelemre méltó körülmény még a pH változása, amelyik  $\text{CaCl}_2$  jelenlétében sokkal erőteljesebb csökkenést mutat, mint KCl oldatban, akkor is, amikor a Ca még nem csapódott ki a rendszerből mint Ca-humát. Ennek pedig

magyarázata az, hogy KCl-oldatban a pH csökkenés kizárólag protolitikus reakció eredménye, amely egyensúlyra jutva, mérsékelt elsavanyodást idéz elő

$\text{Ca}^{2+}$ -ionok jelenlétében azonban más a helyzet. A  $\text{Ca}^{2+}$ -ionokat a huminsavak komplex kötésbe viszik, azok a reakcióban már nem szerepelhetnek, a felszabaduló protonok és a jelenlevő  $\text{Cl}^-$ -ionokból jól disszociáló sósav képződik, a huminsav-oldat erősebben elsavanyodik, mint KCl jelenlétében.

5. táblázat

Láphuminsav-oldat pH-változása a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{K}^+$  ionok jelenlétében

$\text{CaCl}_2$		KCl	
Ca %	pH	K %	pH
0	6,7	0	6,7
300	6,5	—	—
500	6,4	500	6,6
1 000	6,2	1 000	6,6
5 000*	5,4	5 000	6,5
10 000	5,2	10 000	6,4

Huminsavtartalom: 51,77 mg/50 ml.

\*Üledék

vetkező pH-változásokat a kis humáteffektust mutató tőzeghuminsavnál is. A 6. táblázat eredményei, a várakozásnak megfelelően azt mutatják, hogy tőzeghuminsavban a pH csökkenése mérsékelt. Az 1000 % kalciumot tartalmazó oldatok pH-ját véve figyelembe, láphuminsavaknál a  $\text{CaCl}_2$  hatására bekövetkező pH-csökkenés 0,5, tőzegnél 0,3 pH egység. A KCl-os pH csökkenés pedig 0,1 pH.

A huminsavak kationmegkötő képességének tanulmányozásával az utóbbi időben igen sok kutató foglalkozott. Ezek a kutatók egyértelműen megállapították azt, hogy a huminsavak polivalens kation megkötése, részben komplexképző folyamatnak tulajdonítható és hogy a huminsav-fémkomplex stabilitása savanyú közegben nagyobb mint lúgos oldatban, ami a mi kísérleti megállapításainkkal is egyezik.

A huminsavak komplexképző kapacitásának vizsgálatából azonban az is kitűnik, hogy legerélyesebben a rezet és a vasat kötik meg. Nagy vasmegkötőképesség mellett tanúsodik a huminsavak hamutartalmának vizsgálata is.

Számos olyan vizsgálati adat van még, amely amellett bizonyít, hogy a huminsavak polivalens kationokat komplex kötésbe tudnak vinni. A talaj szerves része — az agyag kolloidokkal ellentétben — a talajoldatban levő kationokkal általában irreverzibilis módon egyesül. A kation megkötésének mértékét a vegyértékűsége befolyásolja. Nincsen egyenértékűség a megkötött egy és kétértékű kationok között [3, 7, 28], annak megfelelően, hogy

Annak bizonyítására, hogy a reakcióban felszabaduló kalcium visze magával huminsavat, megvizsgáltuk, hogy különböző kalciumtartalom mellett, a lép- és szürke huminsav fényelnyelő tulajdonsága változik-e. Ha ugyanis az oldatból huminsav válik ki, a fényelnyelőképességnek csökkennie kell. E vizsgálatainkból kitűnik, hogy a vizsgált kalciumtartalom mellett, a huminsavak extinkcióértékeiben gyakorlatilag változás nincsen.

Ezek a kalcium ionok hatására lejátszódó, komplex kötésnek tulajdonítható nagy pH-változások az erősebb humáteffektust mutató lép- és szürke huminsavra jellemzőek. Ezért megvizsgáltuk a kalcium ionok hatására bekö-

6. táblázat

Tőzeg-huminsav-oldat pH-változása  $\text{Ca}^{2+}$  ionok jelenlétében

Ca %	pH
0	7,20
300	7,00
500	6,95
1000	6,85
5000	6,10

Huminsavtartalom:

49,1 mg/50 ml

Kalcium, mint  $\text{CaCl}_2$

a komplex kötésnél, a fém ionok elektron konfigurációjának és ligandok proton affinitásának jelentősége van.

Amíg azonban a réz, vas és még néhány polivalens kationról megállapították, hogy a huminsavakkal komplexet képez, addig a kalciumról alig van vizsgálati adatunk. Ami van, az arról tanúskodik [5, 17], hogy a Ca-nak csak minimális a komplexképző készsége a huminsavakkal. Ezt a mi vizsgálati eredményeink is alátámasztják, de olyan módosítással, hogy a huminsavféleségtől függően bizonyos nagyságrendű komplexképző hajlam a Ca-nál is tapasztalható. A humáthatás érvényesülésében ez a készség a protolitikus reakció mellett is szerepelhet. Indokolt volna a huminsavak szélesebb skálájára kiterjeszteni a Ca-al szemben tanúsított komplexképzés vizsgálatát (fulvosavak, különböző trágyahuminsavak).

### Összefoglalás

Munkánkkal az volt a célunk, hogy a „humáthatás” néven már régen ismert jelenség kémiai mechanizmusát korszerű szemlélet alapján tisztázzuk, hogy az a nyersfoszfátok biológiai feltáródásánál értékelhető legyen.

Eredményeinket a következőkben foglaljuk össze:

1. A foszfátok oldódását elősegítő humáthatás részben protolitikus, részben komplexképző reakció eredménye.
2. A nyersfoszfátok oldódása huminsav oldatokban abszolút értékben kicsi, egyrészt mivel a huminsavak rosszul disszociáló gyenge savak, másrészt mivel komplexkötő képessége éppen a Ca-ionokkal szemben a leggyengébb. A nyersfoszfátos trágyaerjesztésnél tehát a huminsavak szerepe pozitívan nem értékelhető. A foszfátoldó hatás a különböző huminsavaknál nem egyforma mértékű. A vizsgált huminsavak közül legjobban a talaj szürke huminsava oldott.
3. A foszfátok oldódása savanyú közegben lényegesen jobb, mint lúgos közegben. Ez alátámasztja azokat az irodalmi adatokat, mely szerint a huminsav komplexek stabilitása savanyú közegben nagyobb.
4. Az oldatban levő Ca-ionok teljes mértékben meg tudják akadályozni a foszfát-ionok oldatba jutását. A sok  $\text{CaCO}_3$ -at tartalmazó foszfátok oldódása meg sem indul, vagy csak nyomokban jelentkezik foszfát-ion, ha az oldat lúgos.
5. A vizsgálati eredmények alapján pozitívan kell értékelnünk a humáthatást mint foszformozgató hatótényezőt a talajban, ahol a folytonosan megújuló huminsavtartalom bizonyos felvehető foszforszint fenntartásához hozzájárul.

*Érkezett: 1961. augusztus 20*

## Irodalom

- [1] BARBIER, G. & MAROGER, M.: Action des humates sur une apatite broyée. C. R. Acad. Sci. **230**. 132, 1950.
- [2] BECKWITH, R. S.: Titration curves of soil organic matter. Nature. **184**. 745. 1959.
- [3] BROADBENT, F. E.: Basic problems in organic matter transformation. Soil Sci. **79**. 107. 1955.
- [4] BROADBENT, F. E. & OTT, I. B.: Soil organic matter-metal complexes. I. Factors affecting retention of various cations. Soil Sci. **83**. 419. 1957.
- [5] BROADBENT, F. E.: Soil organic matter-metal complexes. II. Cation-exchange chromatography of copper and calcium complexes. Soil Sci. **84**. 127. 1957.
- [6] COOKE, G. W.: The value of rock phosphates for direct application. Empire J. Exp. Agric. **24**. 295. 1956.
- [7] CSÁSZÁR, J. & CSEH, É.: Nitrogéntartalmú ligandok Cu(II)- és Ni(II)-komplexeinek elnyelési színképéről. Magyar Kémiai Folyóirat, **66**. 393. 1960.
- [8] DÖRING, H.: Rohphosphate-Aufschluss während der Stallmistrotte. Dtsch. Landw. **4**. 201. 1953.
- [9] DÖRING, H.: Rohphosphataufschluss während der Stallmistrotte. I. Z. PflErnähr. Düng. **66**. 202. 1954.
- [10] DÖRING, H.: Rohphosphataufschluss während der Stallmistrotte. II. Z. PflErnähr. Düng. **73**. 97. 1956.
- [11] DIJK, H. VAN: Zur Kenntnis der Basenbildung von Huminsäuren. Z. PflErnähr. Düng. **84**. 150. 1959.
- [12] FLIEG, O.: Über den Einfluss von Humaten auf die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden. Z. PflErnähr. Düng. **38**. 222. 1935.
- [13] GREGOR, H. P., LUTTINGER, L. B. & LOEBL, E. M.: Metal-polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid-copper complex. J. Phys. Chem. **59**. 34. 1955.
- [14] GREGOR, H. P., LUTTINGER, L. B. & LOEBL, E. M.: Metal-polyelectrolyte complexes. II. Complexes of copper with cross-linked polyacrylic and polymetaacrylic acids. J. Phys. Chem. **59**. 366. 1955.
- [15] KAPPEN, H.: Über die Humatlöslichkeit der Phosphate. Forschungsdienst. Sh. 2. 83. 1936.
- [16] KAPPEN, H., SCHAAL, J. & KRIER, A.: Weitere Untersuchungen über die Humatlöslichkeit der Phosphorsäuredünger. Bodenk. PflErnähr. **31**. 357. 1943.
- [17] KAWAGUCHI, K. & KAZUTAKE KYUMA: On the complex formation between soil humus and polyvalent cations. Soil and Plant Food **5**. 54. 1959.
- [18] KOROWKIN, M. A.: Ispol'zovanie foszforitnoj muki dlja prigotovlenija organo-mineralnih kompozitov. Szovj. Agron. (12) 57. 1952.
- [19] KREYBIG, L.: Die phosphorsäure Vergärung des Stalldüngers. Acta Agron. Acad. Sci. Hung. **1**. 3. 1951.
- [20] KREYBIG, L.: Die biologische Aufschliessung und praktische Anwendung von mineralischen Rohphosphaten. Acta Agron. Acad. Sci. Hung. **3**. 137. 1953.
- [21] KREYBIG, L.: Újabb tanulmányok az istálló- és foszforsavtrágyázás tárgyköréből és gyakorlati hasznosításuk módjairól. MTA Agrártud. Oszt. Közl. **8**. 273. 1956.
- [22] KREYBIG, L.: Neuere biologische Düngemittel und Düngungsmethoden. Dtsch. Landw. **5**. 601. 1954.
- [23] LOEBL, M. E., LUTTINGER, B. L. & GREGOR, H. P.: Metal-polyelectrolyte complexes III. Entropy and enthalpy of complexation for polyacrylic acid-copper systems. J. Phys. Chem. **59**. 599. 1955.
- [24] LUNYIN, M. T.: Vlijanie navozno-foszforitnogo kompozita na urozsaj szelyszkohez-jajstvennih kultur. Szovj. Agron. **4**. 63. 1952.
- [25] DE MUMBRUM, L. E. & JACKSON, M. L.: Copper and zinc exchange from dilute neutral solutions by soil colloidal electrolytes. Soil Sci. **81**. 353. 1956.
- [26] NORTHMORE, J. M.: Iodine and copper uptake by soil organic matter. Nature. **183**. 1309. 1959.
- [27] RAUHE, K. & HESSE, M.: Über Rohphosphat and Superphosphat Beimischung zum Stalldüng. Z. PflErnähr. Düng. **78**. 198. 1957.
- [28] ROY, M. M.: On the electrometric titration of humic acid prepared from coal. Kolloid Z. **153**. 174. 1957.
- [29] SCHEFFER, F., ULRICH, B. & HISTERMANN, P.: Ein methodischer Weg zur Ermittlung der Komplex- und Chelatbindungskapazität von organischen Stoffen und Böden. Z. PflErnähr. Düng. **78**. 168. 1957.

- [30] SZERDOBOLSKIJ, J. P.: *Primenenie izotopov pri agrohimiceszkij i pocsvennij issledovanijah*. Izd AN SSSR. Moszkva. 1955.
- [31] THOMANN, N.: *Rohphosphatdüngung auf Mineralboden*. Mitt. DLG. 10. 1952.
- [32] TÖRÖK, L.: *Adatok a foszfor kolorimetrikus meghatározásához aszkorbinsav molibdenkék módszerrel*. Magyar Kémikusok Lapja, Analitikai Közlemények. Megjelenés alatt.
- [33] TÖRÖK, L.: *A nyersfoszfátok kémiai feltárásának tanulmányozása huminsavak hatására*. Kutatási jelentések. Könyvügyi Min. Helyiipari Kutató Intézet. 1960.

## РАСТВОРЕНИЕ ФОСФАТОВ В ГУМАТНЫХ РАСТВОРАХ

Л. Тёрёк

Научно-Исследовательский Институт Местной Промышленности Министерства Лёгкой Промышленности Будапешт

### Резюме

Целью нашей работы было вскрытие химизма явления, известного давно под названием «гуматное действие», на основе современных воззрений, чтоб использовать его при биологическом разложении сырых фосфатов.

Из результатов наших исследований можно сделать следующие выводы:

1. Действие гуматов, способствующее растворению фосфатов, явление отчасти протолитическое, отчасти же результат комплексной реакции.

2. Растворение сырых фосфатов в растворах гуминовых кислот в абсолютных величинах невысокое, отчасти потому, что гуминовые кислоты слабо диссоциирующие слабые кислоты, отчасти же потому, что их способность образовать комплексы как раз по отношению к ионам кальция наиболее слабая. Таким образом при сбраживании навоза с фосфатами роль гуминовых кислот нельзя оценить положительно.

Различные гуминовые кислоты в разной степени способны растворять фосфаты. Из исследованных гуминовых кислот наилучшую растворяющую способность показала серая гуминовая почвенная кислота.

3. В кислой среде фосфаты растворяются значительно лучше, чем в щелочной. Это подтверждает те литературные данные, согласно которых стабильность комплексов гуминовых кислот в кислой среде выше.

4. Находящиеся в растворе ионы Са в полной мере могут воспрепятствовать попаданию фосфатных ионов в раствор. Растворение фосфатов, содержащих много СаСО<sub>3</sub> даже не начинается, или ион фосфата появляется в растворе в следах, если он щелочной.

5. На основе исследований мы должны положительно оценить действие гуматов, как фактора способствующего подвижности фосфора в почве, где все возобновляющееся содержание гуминовых кислот способствует сохранению определенного уровня наличия усвояемого фосфора.

**Табл. 1.** Состав использованных в исследованиях фосфатов, их растворимость в воде и лимонной кислоте. Соотношение фосфор-растворитель: 200 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>/100 мл, концентрация лимонной кислоты: 2%; Время растворения 2 дня, с 10 часовым встряхиванием. (1) Вид фосфата [Кольский, израильский, циклонфосфат и костная мука заводского размола и разделенные на фракции по размеру зерен (мм)]. (2) Общая Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. (3) Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> мг растворенная в 100 мл лимонной кислоты. (4) Лимоннокислая растворимость в %. (5) Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> растворяющаяся в 100 мл воды.

**Табл. 2.** Данные анализа гуминовых кислот. (1) Происхождение гуминовой кислоты а) из торфа, б) из болотной почвы, с) из бурой черноземовидной почвы, (1) из серой черноземовидной почвы. (2) % золы в сухом веществе. (3) В золе и обезвоженном веществе % С, % Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и мг экв. NaOH/100 г гуминовой кислоты. (4) рН.

**Табл. 3.** Растворимость кольского и израильского фосфорита в 0,01 мол растворе трилона Б при различном рН. (1) Вид фосфорита. (2) рН в начале анализа и в конце (холостой и исследуемый раствор). (3) Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> растворяющийся в 100 мл воды и в 100 мл Трилона в мг.

**Табл. 4.** Растворимость костяной муки, кольского, израильского и циклонфосфата в а-гуматном растворе болотной гуминовой кислоты при различном рН. Размер зерен: 0,056 мм; соотношение фосфора и растворителя: 200 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>/100 мл; время растворения: два дня. (1)–(3) см. в табл. 3.

Табл. 5. Изменчивость pH раствора болотной гуминовой кислоты в присутствии ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{K}^+$ . Содержание гуминовой кислоты: 51,77 мг/50 мл.

Табл. 6. Изменчивость pH раствора торфяной гуминовой кислоты в присутствии ионов  $\text{Ca}^{++}$ . Содержание гуминовой кислоты: 49,1 мг/50 мл. Кальций в виде  $\text{CaCl}_2$ .

Рис. 1. Растворимость кольского фосфорита в торфяной (1), болотной (2), бурой (3) и серой (4) гуминовых кислотах в зависимости от pH.

## Solution of Phosphates in Aqueous Humate Solutions

L. TÖRÖK

Research Institute for Local Industries under the Ministry of Light Industry, Budapest

### Summary

A humate effect has been recognized long ago in the biological utilization of raw phosphates. A re-evaluation of the chemical mechanism of this reaction was attempted in the studies described in this paper. The following results have been obtained:

1. the favourable effect of humates on the solution of phosphates is partly protolytic and partly complexforming in nature.

2. Only very low quantities of raw phosphates are dissolved in aqueous humate solutions. It must be recalled that humic acids are weak acids of low dissociation constants, and that they form the weakest complexes just with Ca ions. Therefore, treatment of compound manures with raw phosphates is not recommended.

There are differences in the phosphate-dissolving effectivity of the humic acids studied, the greatest effect being exerted by the grey humic acid of soil origin.

3. Phosphates are better solved by acidic than by basic solutions. This observation is supported by the statement found in the literature that the humic acid complexes have a greater stability in acidic media.

4. The solution of phosphates in media containing humic acids is greatly inhibited by Ca ions. Phosphates with a high  $\text{CaCO}_3$ -content are insoluble except the solution has a basic reaction. In this latter case traces go into solution.

5. It is concluded that humic acids certainly play an important role in soils, by inducing a slow but continuous solution of the raw phosphates of the soil.

Table 1. Some characteristics of the phosphates used; their composition, water solubility, and solubility in citric acid. (Application rate of the solvents used: 100 ml. to 200 mg.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; citric acid concentration: 2%; solubility established after two days with a 10-hour shaking period.) (1) Origin of the phosphate. (2) Total  $\text{P}_2\text{O}_5$  content, %. (3) Solubility in citric acid, mg./100 ml. (4) Solubility in citric acid, %. (5) Water solubility mg./100 ml.

Table 2. Some characteristics of the humic acids applied. (1) Origin of the humic acid: a) peat, b) marshland soil, c) brown chernozem-type soil, d) grey chernozem-type soil. (2) Ash, per cent of the dry weight. (3) Per cent C content, %  $\text{P}_2\text{O}_5$  content, and mg. equivalent NaOH in 100 g. dry humic acid. (4) Equivalence pH.

Table 3. Solubility at different pH values in 0.01 M complexon III of two phosphates. (1) Phosphate. (2) pH of the solution before and after incubation. (3) Water solubility and solubility in complexon II,  $\text{P}_2\text{O}_5$  mg./100 ml.

Table 4. Solubility of some phosphates at different pH values in a Na-humate derived from marshland soil. (Particle size: 0.056 mm.; application rate of the solvent: 100 ml. to 200 mg.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; incubation for two days.) (1) to (3) as in Table 3.

Table 5. Effect of Ca and K ions on the pH of a humic acid solution derived from marshland soil. (Humic acid content: 51—77 mg./50 ml.)

Table 6. Effect of Ca ions on the pH of a humic acid solution derived from marshland soil. (Humic acid content: 49.1 mg./50 ml.)

Fig. 1. Solubility of Cola-phosphate in peat- (1), marshland soil- (2), brown- (3), and grey- (4) humic acid as affected by pH of the solution.